

Resin compsn. for substrates of printed circuits, etc. - comprises styrene polymer, thermoplastic resin compsn. and fibrous resin component of specific cpd. for low dielectric constant etc..

Patent Number JP 07331003 A 19 December, 1995

Abstract

JP 3 October, 733 A UPAB: 27 February, 1996

A resin compsn. (R), with low dielectric property, comprises: (A) a styrene polymer of main syndiotactic structure; (B) a thermoplastic resin compsn; and (C) a fibrous resin component of a cpd. of formula : $aAxOx bB_2O_3$ (where a and b = 1-9; A=1-3 valent metal element; x = 2 and y = 1; x=y=1; or x=2 and y=3) or a resin of formula: $pMvOw qSiO_2rH_2O$ (where 1 at most p at most 3; 0 at most r at most 10; v = 2 and w=1; v=w=1; or v=2 and w=3 and M = same as A in above formula). The amount of (B) is 5-60 weight% based on the total weight of (A) and (B).

USE - Used for substrates of print circuits of electric or electronic devices.

ADVANTAGE - The compsn. has a low dielectric constant a low dielectric tangent, heat resistance and heat conductivity.
Dwg.0/0

Assignee(s)

(SAKB) OTSUKA KAGAKU YAKUHI KK

Application Information

JP 1994-152717 9 June, 1994

Priority Information

JP 1994-152717 9 June, 1994

Patent Information

Number	Kind	Date	Application	Date
JP 07331003	A	19 December, 1995	JP 1994-152717	9 June, 1994
JP 2784631	B2	6 August, 1998	JP 1994-152717	9 June, 1994

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】

特開平 7 - 3 3 1 0 0 3

(43) 【公開日】

平成 7 年 (1 9 9 5) 1 2 月 1 9 日

Public Availability

(43) 【公開日】

平成 7 年 (1 9 9 5) 1 2 月 1 9 日

Technical

(54) 【発明の名称】

低誘電性樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 25/06 LDT

C08K 3/38 KfV

C08L 25/18 LEK

101/00 LSY

/(C08L 25/06

25:08)

【請求項の数】

7

【出願形態】

F D

【全頁数】

9

Filing

【審査請求】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Patent Publication 07-331003

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995/12/19

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995/12/19

(54) [Title of Invention]

Low Dielectric Resin Composition

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 25/06 LDT

C08K 3/38 KfV

C08L 25/18 LEK

101/00 LSY

C08L 25/06 /

25: 08)

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

JP1995331003A

1995-12-19

未請求

Unrequested

(21) 【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平 6 - 1 5 2 7 1 7

Japan Patent Application 06-152717

(22) 【出願日】

(22) [Application Date]

平成 6 年 (1 9 9 4) 6 月 9 日

1994/06/09

Parties

Applicants

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

0 0 0 2 0 6 9 0 1

000206901

【氏名又は名称】

[Name]

大塚化学株式会社

OTSUKA CHEMICAL CO. LTD.

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

Osaka Prefecture, Osaka City, Chuo-ku Otedori 3-2-27

Inventors

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

田淵 明

Tabuchi Akajio

【住所又は居所】

[Address]

徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社徳島研究所内

Tokushima Prefecture, Tokushima City, Kawachi-machi, Kagasuno 463, Otsuka Chemical Co. Ltd. Tokushima Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

門出 宏之

Kadode Hiroyuki

【住所又は居所】

[Address]

徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社徳島研究所内

Tokushima Prefecture, Tokushima City, Kawachi-machi, Kagasuno 463, Otsuka Chemical Co. Ltd. Tokushima Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石井 好明

Ishii Yoshiaki

【住所又は居所】

徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】

楳本 あゆみ

【住所又は居所】

徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】

川上 尚吾

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号大塚化学株式会社内

Agents

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

田村 巖

Abstract

(57) 【要約】

【目的】

電気・電子機器の回路基板材料として要求度の高い低誘電率、低誘電正接及び耐熱性、熱伝導性を兼備した樹脂組成物を提供する。

【構成】

(A)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、(B)熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物に、(C)一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (ここで a 及び b はそれぞれ 1~9 の数、 A は 1~3 価の金属元素、 x 及び y は $x=2$ 、 $y=1$ もしくは $x=y=1$ もしくは $x=2$ 、 $y=3$) で示される繊維状物もしくは一般式 $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ (ここで $1 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $0 \leq r \leq 10$ の実数及び v 及

[Address]

Tokushima Prefecture, Tokushima City, Kawachi-machi, Kagasuno 463, Otsuka Chemical Co. Ltd. Tokushima Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Kashinomoto Ayumi

[Address]

Tokushima Prefecture, Tokushima City, Kawachi-machi, Kagasuno 463, Otsuka Chemical Co. Ltd. Tokushima Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Kawakami Shougo

[Address]

Osaka Prefecture, Osaka City, Chuo-ku Otedori 3-2-27, Otsuka Chemical Co. Ltd.

(74) [Attorney(s)]

[Patent Attorney]

[Name]

Tamura Iwao

(57) [Abstract]

[Objective]

It offers a resin composition possessing low dielectric constant, low dielectric tangent, heat resistance, and thermal conductivity as circuit board for electrical and electronic equipments that are in great demand.

[Constitution]

The dielectric resin composition, wherein the resin composition comprising (A) syndiotactic styrene polymer and (B) thermoplastic resin, is blended with (C) fibrous substance having general formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (a and b can have the values from 1 to 9, A is metal element having valency 1 to 3, x and y may be $x=2$, $y=1$, or $x=y=1$, or $x=2$, $y=3$), or fibrous substance having general formula $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ ($1 \leq p \leq 3$, $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq r \leq 10$, v and w may be $v=2$, w

び w は $v=2$ 、 $w=1$ もしくは $v=w=1$ もしくは $v=2$ 、 $w=3$ 、 M は上記 A に同じ)で示される繊維状物を樹脂成分の合計重量を基準にして、5~60%の割合で配合してなることを特徴とする低誘電性樹脂組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

(B)熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物に、(C)一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (ここで a 及び b はそれぞれ 1~9 の数、 A は 1~3 価の金属元素、 x 及び y は $x=2$ 、 $y=1$ もしくは $x=y=1$ もしくは $x=2$ 、 $y=3$) で示される繊維状物もしくは一般式 $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ (ここで $1 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $0 \leq r \leq 10$ の実数及び v 及び w は $v=2$ 、 $w=1$ もしくは $v=w=1$ もしくは $v=2$ 、 $w=3$ 、 M は上記 A に同じ)で示される繊維状物を樹脂成分の合計重量を基準にして、5~60%の割合で配合してなることを特徴とする低誘電性樹脂組成物。

【請求項 2】

(A)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

(B)熱可塑性樹脂

(D)エポキシ変性スチレン-スチレン系共重合体、エポキシ変性スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体の群から選ばれるスチレン系共重合体からなる樹脂組成物に、(C)一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (ここで a 及び b はそれぞれ 1~9 の数、 A は 1~3 価の金属元素、 x 及び y は $x=2$ 、 $y=1$ もしくは $x=y=1$ もしくは $x=2$ 、 $y=3$) で示される繊維状物もしくは一般式 $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ (ここで $1 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $0 \leq r \leq 10$ の実数及び v 及び w は $v=2$ 、 $w=1$ もしくは $v=w=1$ もしくは $v=2$ 、 $w=3$ 、 M は上記 A に同じ)で示される繊維状物を $A+B+D$ の合計重量を基準にして、5~60%の割合で配合してなることを特徴とする低誘電性樹脂組成物。

$=1$, or $v = w = 1$, or $v = 2$, $w = 3$) in the ratio 5 to 60% to the total weight .

[Claim(s)]

[Claim 1]

The dielectric resin composition, wherein the resin composition comprising (A) syndiotactic styrene polymer and (B) thermoplastic resin, is blended with (C) fibrous substance having general formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (a and b can have the values from 1 to 9, A is metal element having valency 1 to 3, x and y may be $x = 2$, $y = 1$, or $x = y = 1$, or $x = 2$, $y = 3$), or fibrous substance having general formula $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ ($1 \leq p \leq 3$, $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq r \leq 10$, v and w may be $v = 2$, $w = 1$, or $v = w = 1$, or $v = 2$, $w = 3$) in the ratio 5 to 60% to the total weight .

[Claim 2]

The dielectric resin composition, wherein the resin composition comprising (A) syndiotactic styrene polymer, (B) thermoplastic resin, (D) styrene copolymer selected from the group of epoxy modified styrene-styrene copolymer, epoxy modified styrene-methyl methacrylate copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, styrene-phenyl maleimide copolymer, styrene-acrylic acid copolymer, styrene-methacrylic acid copolymer is blended with (C) fibrous substance having general formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (a and b can have the values from 1 to 9, A is metal element having valency 1 to 3, x and y may be $x = 2$, $y = 1$, or $x = y = 1$, or $x = 2$, $y = 3$), or fibrous substance having general formula $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ ($1 \leq p \leq 3$, $1 \leq q \leq 3$, $0 \leq r \leq 10$, v and w may be $v = 2$, $w = 1$, or $v = w = 1$, or $v = 2$, $w = 3$) in the ratio 5 to 60% to the total weight of $A+B+D$.

【請求項 3】

(B)の熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルフィドのうちから選ばれた一種又は二種以上である請求項 1~2 の低誘電性樹脂組成物。

【請求項 4】

(C)の繊維状物が $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で示されるホウ酸アルミニウム及び $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で示されるホウ酸マグネシウムの群から選ばれる少なくとも一つであり、且つ繊維形状が平均繊維径 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $2\sim 100\mu\text{m}$ である請求項 1~2 の低誘電性樹脂組成物。

【請求項 5】

(C)の一般式 $a\text{M}_x\text{O}_y \cdot b\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ で示される繊維状物がアスペクト比が 6 以上の成分を 60 重量%以上含有しており、且つ繊維径 $5\mu\text{m}$ 未満の成分を 80 重量%以上含有している請求項 1~2 の低誘電性樹脂組成物。

【請求項 6】

(C)の一般式 $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ で示される繊維状物が $p\text{Ca}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ (ここで p, q, r, v, w 及び M は上記に同じ)で示されるものである請求項 1~2 の低誘電性樹脂組成物。

【請求項 7】

(C)の一般式 $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ で示される繊維状物が $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を主成分とするワラストナイト及び/又は $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示されるソノトライトである請求項 6 の低誘電性樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、低誘電性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

[Claim 3]

The dielectric resin composition mentioned in claims 1~2, wherein (B) thermoplastic resin is one kind or atleast two kinds selected from polyphenylene ether, polyether imide, and polyphenylene sulfide.

[Claim 4]

The dielectric resin composition mentioned in claims 1~2, wherein (C) fibrous material is atleast one of the material selected from the group of aluminum borate represented by $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ and magnesium borate represented by $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. The average size of fibrous material is 0.05 to $5\mu\text{m}$, and average length is 2 to $100\mu\text{m}$.

[Claim 5]

The dielectric resin composition mentioned in claims 1~2, wherein component (C) represented by general formula $a\text{M}_x\text{O}_y \cdot b\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ having aspect ratio atleast 6 is contained in the proportion 60% by weight, and fibrous material having size less than $5\mu\text{m}$ is contained in the proportion atleast 80% by weight.

[Claim 6]

The dielectric resin composition mentioned in claims 1~2, wherein component (C) fibrous material represented by general formula $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ is represented by $p\text{Ca}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ (p, q, r, v, w , and M are same as above).

[Claim 7]

The dielectric resin composition mentioned in claim 6, wherein component (C) fibrous material represented by general formula $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ is wollastonite or/and xonotlite represented by $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ of mainly $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The invention relates to low dielectric resin composition.

[0002]

[Prior Art]

回路基板材料としては、従来、ガラスマツト上に熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を含浸、硬化させて作成されたガラスエポキシ基板が一般的に用いられてきたが、この平面プリント基板としてしか用いることが出来ず、また誘電率が 4.5~5.5 と高く、誘電正接も 0.020~0.035 と高いものであり次の理由から電気・電子回路用基板材料として充分好ましいものとはいえなかった。

【0003】

近年、電磁波信号による情報伝達量の飛躍的増加に伴い、より大量の情報伝達を可能にするため、あるいはコンピューターの計算処理速度の向上のため、こうした機器に用いられる電気信号の周波数が数百メガヘルツ~数十ギガヘルツといった高周波帯へと移行しはじめている。

かかる高周波帯域用途にあつては、誘電特性の優れた材料で回路基板を構成することが極めて重要になる。

【0004】

即ち、電気信号の伝播遅延時間 $T_d(\text{ns/m})$ と誘電率は、 $T_d=3.33(\epsilon_{\text{eff}})^{1/2}(\epsilon_{\text{eff}}: \text{実効誘電率})$ の関係があり、誘電率が低いほど伝播遅延時間が短く、つまり伝播速度が速くなるため、高速演算を可能となることがわかる。

さらに、この式から、基板材料中に誘電率のばらつきがあると、信号伝播速度にばらつきを生じるため、情報伝達に重大な支障をもたらす恐れがあることもわかる。

【0005】

また、誘電損失 $\alpha D(\text{dB/m})$ は、 $\alpha D=27.3 \times (f/c) \times (\epsilon)^{1/2} \times \tan \delta$ の関係があり、特に高周波帯域においては、伝送エネルギー損失が大きくなりやすく、誘電率と誘電正接の小さな基板が必要であることがわかる。

【0006】

また、近年、回路基板とシャーシなどの構造部品を、射出成形により一体化して三次元成形回路基板とする試みが行われているが、ガラスエポキシ樹脂は平面プリント基板としてしか用いることができない。

三次元成形を可能にしたものとして熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とし、強化繊維としてガラス繊維、ミルドガラスファイバーまた

Conventionally, glass epoxy board prepared by impregnating thermosetting resin epoxy resin on glass mat and then thermosetting, as circuit board material. It could not be used as planar painted board. Moreover, the dielectric constant was higher than 4.5 to 5.5, dielectric tangent was also higher than 0.020 to 0.035, and hence it was not preferred as circuit board material for electrical and electronic equipments.

[0003]

In recent years, in order to communicate lot of information along with the fast increase in the communication by electromagnetic wave signal, the frequency of the electric signal used for electrical equipments is shifted to the high frequency waveband of several hundred MHz - several tens GHz for the improvement in the processing speed of a computer.

In order to use it for high frequency band region application, it is important to manufacture circuit board with the material having superior dielectric properties.

[0004]

In other words, propagation delay time $T_d(\text{ns/m})$ and dielectric constant is given by the relation $T_d=3.33(\epsilon_{\text{eff}})^{1/2}$ (ϵ_{eff} : effective dielectric constant). If dielectric constant is low, the propagation delay time becomes short, i.e., with high sound wave velocity, high speed processing is possible.

Furthermore, if there is a variation of dielectric constant in base material by the formula, variation will be produced in signal propagation speed, there would be a possibility of serious hindrance to signal transmission.

[0005]

In addition, dielectric loss $\alpha D(\text{dB/m})$ is related as $\alpha D=27.3 \times (f/c) \times (\epsilon)^{1/2} \times \tan \delta$. In high frequency band region, transmission energy is lost very easily, hence, there is a need of base material of small dielectric constant and dielectric tangent.

[0006]

In addition, recently, the structural components, such as circuit board and sash are made into three-dimensional circuit board integrated by injection molding. But, glass epoxy resin cannot be used as planar printed board.

The thermoplastic resin that can be molded three dimensionally forms the matrix resin, and reinforcing fibre, such as glass fibre, milled glass fibre, or potassium titanate

はチタン酸カリウムウイスキーを使用するものが特開平 3-35585 号公報に提案されており、また、強化繊維を使用しないで粒状無機充填材(タルク、ピロリン酸カルシウムなど)のみを配合して用いられるようになったが、チタン酸カリウムウイスキーで補強された基板は、チタン酸カリウムの誘電損失、誘電率が高いため好ましくない。

また、粒状無機充填材のみを配合したものは誘電率が比較的低いものの、誘電損失が大きいため信号伝達率が低下するという問題点を有する。

【0007】

さらに、ガラス繊維などの繊維径の太い繊維を用いた場合、樹脂の表面平滑性を悪化させるという問題点がある。

繊維の配合は、熱膨張率の低下や、機械物性の向上のために有力な手段であるが、基板材料の場合には表面平滑性の悪化は大きな問題となる。

例えば、前出の特開平 3-35585 号公報に開示されている強化繊維にはガラス繊維やミルドガラスファイバーがあるが、これらは繊維径 5~15 μ m、繊維長 100 μ m 以上のものが多く、表面平滑性の悪化が避けられない。

表面平滑性が悪化すると、微細回路をメッキなどで形成する時に未被覆部分を生じたり、ワイヤーボンダーで金線を接続する際に、ワイヤーボンダーの先端部を傷める問題があった。

さらに、近年の高周波における電子の振る舞いの研究から、高周波領域においては、電子が表面近傍を移動することがわかっている。

従って、表面平滑性の悪い材料を回路基板に用いることは、電子の移動距離が長くなるため信号伝達速度を遅らせるという欠点もあり好ましくない。

【0008】

ところで、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルフィドは共に耐熱性、電気絶縁性、機械的特性に優れており、また、ポリフェニレンエーテルは電気的特性、機械的な特性において優れた性質を有している。

【0009】

しかし、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルフィドについては、一般的にその誘電

whisker is used, which is mentioned in Kokai no. 03-35585. In addition, powdered inorganic filler (talc, calcium pyrophosphate, etc.) can be used in place of reinforcing fibre, but the base material reinforced with potassium titanate whisker is not preferred because of high dielectric loss, dielectric constant of potassium titanate.

In addition, the substance blended with powdered inorganic filler has comparatively low dielectric constant, and due to large dielectric loss, it possesses a problem of low signal transmission %.

[0007]

Furthermore, when thick fiber, e.g., glass fiber is used, the surface smoothness of the resin deteriorates.

The blending of fibre plays an important role in decreasing the thermal expansion, or improving the mechanical properties. But, in case of substrate material, deterioration of surface smoothness poses a big problem.

For example, the reinforced fibre mentioned in patent publication 03-35585 is glass fibre or milled glass fiber. The size of most of the fibres is 5~15 μ m, length is at least 100 μ m, but the deterioration of surface smoothness cannot be avoided.

When surface smoothness was deteriorated, the uncoated portion was developed during the formation of fine circuit by plating. When gold wire was connected with the wire bonder, the terminals of wire bonder were damaged.

Furthermore, after examining the behavior of electron in high frequency, it is clear that the electron moves in the vicinity of the surface in high frequency band region.

Therefore, when using the material whose surface smoothness is deteriorated for the circuit board, it results in delayed signal transmission due to long transfer distance of electron, and hence undesirable.

[0008]

On the other hand, polyether imide and polyphenylene sulfide excels in heat resistance, electrical insulation properties, and mechanical properties. In addition, polyphenylene ether also possesses superior properties, e.g., electrical properties, mechanical properties, etc.

[0009]

Generally, polyether imide and polyphenylene sulfide has comparatively high dielectric constant, there are limitations in

率が比較的高いために、高密度、多層集積用あるいは高速度、高周波回路用の絶縁材料としてはその性能に限界がある。

一方、シンジオタクチックポリスチレンは上記のようなポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルフィドに比べると、耐熱性には劣るものの誘電率が低く、電気的特性は優れている。

また、ポリフェニレンエーテルと比較すると繊維状物を充填すると熱変形温度が高く、熱特性が優れる。

【0010】

そこで、これらの性質の異なる2種もしくはそれ以上のポリマーをブレンドすることによりそれぞれのポリマーの特性を併せ持つポリマーブレンドの樹脂設計が盛んに研究されている。

しかしながら、多くのポリマーは非相溶系であるため機械的特性や電気的特性が低下したり、部分によってばらついたりするという問題点がある。

【0011】

また、高周波帯域において誘電特性の優れた材料としては、樹脂単体、フッ素系の材料があるが、こうした樹脂はいずれも単体では強度不足であり、線膨張係数も大きいため基板材料としては充分満足できるものとはいえない。

【0012】

さらに、回路基板上には、ICなどの電子部品が高集積化されるため、使用時に発生する熱を放散させるべく、熱伝導率の大きな材料が好ましい。

ところが、一般にポリマーは熱伝導性が小さく、ポリマー同士のブレンドのみでは、これを改善することが困難であるという問題点を有する。

【0013】

主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系共重合体と熱可塑性樹脂とのアロイに繊維状物を含有させた樹脂組成物については、特開平 1-182344 号、特開平 1-182349 号公報、特開平 1-182350 号公報、特開平 1-245052 号公報、特開平 1-259053 号公報、特開平 2-64140 号公報、特開平 3-126743 号公報

performance of insulating material used for high density, multilayer integration, or high speed, high frequency circuit.

On the other hand, syndiotactic polystyrene as compared to polyether imide, polyphenylene sulfide has low heat resistance, low dielectric constant, but possesses outstanding electrical properties.

In addition, when compared to polyphenylene ether, the heat deformation temperature increases when fibrous substance is used, and excels in thermal properties.

[0010]

The resin design of the polymer blend having the characteristic of each polymer is well studied by blending atleast two kinds of polymers with different properties.

Since most of the polymers are incompatible, there is a problem of deterioration of mechanical or electrical properties, or vary by the portions.

[0011]

In addition, fluorinated material can be used as material with outstanding dielectric properties in high frequency band region, but such kind of resin has inadequate strength, and cannot be used as base material due to large linear expansion coefficient.

[0012]

Furthermore, since electronic products, such as IC, are highly integrated, the material with high thermal conductivity is undesirable in order to radiate the heat produced while using.

However, the thermal conductivity of polymers is, generally, low, but it cannot be improved only by using polymer blend.

[0013]

The resin composition where fibre is blended with the alloy of syndiotactic styrene copolymer and thermoplastic resin is mentioned in patent publication JP01-182344, JP01-182349, JP01-182350, JP01-245052, JP01-259053, JP02-64140, JP03-126743. The resin composition showed improved mechanical properties, but could not satisfied low dielectric constant, low dielectric tangent as electronic and electrical

等に記載があるもののこれらはいずれも単に機械的な特性の向上に効果を見いだしたものに過ぎず、電気・電子機器用材料として要求度の高い低誘電性、低誘電正接を満足するものではなかった。

【0014】

尚、従来、ピロホウ酸マグネシウムを含有させた熱可塑性樹脂組成物(特開平 3-203961 号公報)、ホウ酸アルミニウムウイスカーを配合した樹脂組成物(特開平 2-166134 号公報)、ワラストナイトを配合した樹脂組成物(特公昭 51-8412 号公報)、ゾノトライトを配合した樹脂組成物(特公昭 53-20532 号公報、特公昭 63-22221 号公報など)が提案されているが、これらもいずれも機械的強度に優れた組成物として用いられているものに過ぎない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電気・電子機器の回路基板材料として要求度の高い低誘電率、低誘電正接及び耐熱性、熱伝導性を兼備した樹脂組成物を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、(A)主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体

(B)熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物に、(C)一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (ここで a 及び b はそれぞれ 1~9 の数、A は 1~3 価の金属元素、x 及び y は $x=2, y=1$ もしくは $x=y=1$ もしくは $x=2, y=3$) で示される繊維状物もしくは一般式 $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ (ここで $1 \leq p \leq 3, 1 \leq q \leq 3, 0 \leq r \leq 10$ の実数及び v 及び w は $v=2, w=1$ もしくは $v=w=1$ もしくは $v=2, w=3$ 、M は上記 A に同じ) で示される繊維状物を樹脂成分の合計重量を基準にして、5~60%の割合で配合してなることを特徴とする低誘電性樹脂組成物に係る。

【0017】

また、本発明においては必要に応じて(D)スチレン系共重合体を配合することが出来る。

【0018】

本発明者は、驚くべきことに特定の繊維状物が樹脂の誘電正接を低下させる効果を有することを見だし、この効果を高周波領域にお

components.

[0014]

Furthermore, thermoplastic resin composition containing magnesium pyroborate (Japan Patent Publication 03-203961), resin composition blended with aluminum borate whisker (Japan Patent Publication 02-166134), resin composition blended with wollastonite (Japan Examined Patent Publication 51-8412), resin composition blended with xonotlite (Japan Examined Patent Publication 53-20532, 63-22221, etc.) is proposed, but these are no better than composition excelling in mechanical strength.

[0015]

[Problems to be Solved by the Invention]

The objective of the invention is to offer resin composition possessing low dielectric constant, low dielectric tangent, heat resistance, and thermal conductivity as circuit board for electrical and electronic equipments.

[0016]

[Means to Solve the Problems]

The dielectric resin composition, wherein the resin composition comprising (A) syndiotactic styrene polymer, (B) thermoplastic resin is blended with (C) fibrous substance having general formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (a and b can have the values from 1 to 9, A is metal element having valency 1 to 3, x and y may be $x=2, y=1$, or $x=y=1$, or $x=2, y=3$), or fibrous substance having general formula $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ ($1 \leq p \leq 3, 1 \leq q \leq 3, 0 \leq r \leq 10$, v and w may be $v=2, w=1$, or $v=w=1$, or $v=2, w=3$) in the ratio 5 to 60% to the total weight.

[0017]

In addition, (D) styrene copolymer can be blended, if required.

[0018]

The inventor found that the specific fibre decreases dielectric tangent, and this effect can be efficiently utilized in electricity and electronic circuit board material in a high frequency

ける電気・電子回路用基板に生かすことができるのではないかと考え、さらに研究を重ねた結果、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、熱可塑性樹脂、必要によりスチレン系共重合体をブレンドしてなる樹脂アロイに特定の繊維状物を配合してなる樹脂組成物が、従来技術の課題を悉く解決する極めて望ましい材料であることを見いだした。

【0019】

本発明で使用する(A)成分である主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体としては、通常、ダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはペンタッド(ラセミペンタッド)で30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)又はこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を挙げることができる。

【0020】

本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、若干のポリスチレンもしくはスチレンブタジエン系エラストマーを添加して耐衝撃性や成形性を改善したポリフェニレンエーテル系樹脂、5-メチルペンテン樹脂、ポリノルボルネン樹脂などの環状オレフィン成分を含む環状オレフィン、マレイミドを共重合することにより熱変形温度を高めた耐熱性ABS樹脂、1,4-ジアミノブタン/アジピン酸を縮合重合して得られるポリアミド-4、6ヘキサメチレンジアミン及びテレフタル酸から得られるポリアミド-6T、テレフタル酸の一部をイソフタル酸もしくはアジピン酸で置き換えた変成ポリアミド-6、6/6T等の耐熱性ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルフィド樹脂、芳香族ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、サーモトロピック液晶ポリエステル、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルコキシビニルエーテルコポリマー等の熱溶融性フッ素樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂などを例示することができる。

【0021】

本発明で使用するスチレン系共重合体としては、エポキシ変性スチレン-スチレン系共重

domain. In addition, a resin composition where specific fibre is blended with the alloy of syndiotactic styrene polymer, thermoplastic resin, styrene copolymer, if required, was developed that solved the problem of the conventional technology entirely.

[0019]

Generally, as syndiotactic styrene polymer, polystyrene having syndiotacticity at least 75%, preferably at least 85% in case of diode, or, at least 30%, preferably 50% in case of pentad (racemic pentad), poly(alkyl styrene), poly(halogenated styrene), poly(alkoxy styrene), poly(vinyl benzoate) or their mixtures, or copolymer of mainly these, are listed.

[0020]

As thermoplastic resin, polyphenylene ether, polyphenylene ether with improved impact strength or moldability after addition of polystyrene or styrene butadiene type elastomer, 5-methylpentene resin, cyclic olefin of mainly norbornene resin, impact resistant ABS resin with high deformation temperature by copolymerizing with maleimide, polyamide-4,6-hexamethylene diamine obtained by condensation polymerization of 1,4-diamine butane/adipic acid and polyamide-6T obtained from terephthalic acid, impact resistant polyamide resin, e.g., modified polyamide-6, 6/6T, etc. where terephthalic acid is partially substituted by isophthalic acid or adipic acid, polyphenylene sulfide resin, aromatic polysulfone resin, polyether imide resin, polyether ketone resin, polyether nitrile resin, thermotropic liquid crystal polyester, thermally fusible fluoro resin, e.g., ethylene/tetrafluoroethylene copolymer, tetrafluoroethylene/perfluoro alkoxy vinyl ether copolymer, polyethylene naphthalate resin, polybutylene naphthalate resin, etc.

[0021]

Styrene copolymer used in the invention are epoxy modified styrene-styrene copolymer, epoxy modified styrene-methyl

合体、エポキシ変性スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられ、中でもエポキシ変性スチレン-スチレン共重合体、エポキシ変性スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体が好ましい。

【0022】

本発明で使用するのことができる一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (ここで a 及び b はそれぞれ 1~9 の数、 A は 1~3 価の金属元素、 x 及び y は $x=2$ 、 $y=1$ もしくは $x=y=1$ もしくは $x=2$ 、 $y=3$) で示される繊維状物において、 A としては例えば Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Ba, W, Li 等を挙げることができる。

なかでも例えば A が Al であるホウ酸アルミニウムウイスキー、 A が Mg であるホウ酸マグネシウムウイスキー、 A が Ni であるホウ酸ニッケルウイスキーなどが好ましい。

ホウ酸アルミニウムウイスキーとしては、さらに好ましいものとして、 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 又は式 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ で示されるものを例示することができる。

【0023】

これらのウイスキーはいずれも白色針状結晶であり、例えば、アルミニウム水酸化物およびアルミニウム無機塩のなかから選ばれる少なくとも 1 つのアルミニウム供給成分と、ホウ素の酸化物、酸素酸およびアルカリ金属塩の中から選ばれる少なくとも 1 つのホウ素供給成分とを、好ましくはアルカリ金属の硫酸塩、塩化物及び炭酸塩の中から選ばれる少なくとも 1 つの溶融剤の存在下にて、600~1200 deg C の範囲の焼成温度に加熱して反応、育成させることにより容易に製造される。

式 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ で示されるホウ酸アルミニウムウイスキーは、真比重 2.93~2.95、融点 1420~1460 deg C であり、焼成温度 900~1200 deg C にて製造されたものが好ましい。

また、式 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ で示されるホウ酸アルミニウムウイスキーは真比重 2.92~2.94、融点 1030~1070 deg C であり、焼成温度 600~1000 deg C にて製造されたものが好ましい。

【0024】

methacrylate copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, styrene-phenyl maleimide copolymer, styrene-acrylic acid copolymer, styrene-methacrylic acid copolymer etc. Amongst the all, epoxy modified styrene-styrene copolymer, epoxy modified styrene-methyl methacrylate copolymer, styrene-maleic anhydride copolymer, are preferred.

[0022]

The fibrous substance is represented by the general formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ (a and b can have the values from 1 to 9, A is metal element having valency 1 to 3, x and y may be $x=2$, $y=1$, or, $x=y=1$, or $x=2$, $y=3$), the examples of A are Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Ba, W, Li etc.

Amongst the all, when A is Al, aluminum borate whisker; when A is Mg, magnesium borate whisker; when A is Ni, nickel borate whisker, is preferred.

As aluminum borate whisker, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ or $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ are preferred.

[0023]

The white needle crystal of whiskers are prepared easily by reacting atleast one kind of aluminium components selected from aluminum hydroxide and aluminum inorganic salt, atleast one kind of boron compound selected from oxide, oxyacid and alkali metal salts of boron at calcination temperature 600 to 1200°C in the presence of sulfate, chloride, and carbonate of preferably alkali metals.

Aluminum borate whisker represented by $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ having true specific gravity 2.93~2.95, melting point 1420~1460°C, is manufactured at calcination temperature 900~1200°C.

In addition, aluminum borate whisker represented by $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ having true specific gravity 2.92~2.94, melting point 1030~1070°C, is manufactured at calcination temperature 600~1000°C.

[0024]

現在、市販されているホウ酸アルミニウムウイスキーとしては、例えば、式 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ で示されるもの(四国化成工業株式会社製商品名「アルボレックス G」)があり、このものの平均繊維径は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $10\sim 30\mu\text{m}$ である。

また必要に応じ上記 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を酸化雰囲気または還元雰囲気中にて $1200\sim 1400\text{ deg C}$ の温度で加熱することにより、ホウ酸成分の一部を脱離させた繊維も使用することができる。

【0025】

本発明に使用することのできるホウ酸マグネシウムウイスキーとしては、より具体的には式 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で示されるものを例示できるこのウイスキーは、白色針状結晶で、例えば、マグネシウムの酸化物、水酸化物及び無機酸塩の中から選ばれる少なくとも1つのマグネシウム供給成分と、ホウ素の酸化物、酸素酸、及びそのアルカリ金属塩の中から選ばれる少なくとも1つのホウ素供給成分とを、好ましくはハロゲン化ナトリウムおよびハロゲン化カリウムの中から選ばれる少なくとも1つの溶融剤の存在下にて、 $600\sim 1000\text{ deg C}$ の焼成温度に加熱して、反応、育成させることにより、容易に製造される。

式 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ で示されるホウ酸アルミニウムウイスキーとしては、真比重 $2.90\sim 2.92$ 、融点 $1320\sim 1360\text{ deg C}$ のものが好ましい。

これらのホウ酸アルミニウムウイスキーやホウ酸マグネシウムウイスキーは、平均繊維径 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $2\sim 100\mu\text{m}$ のものが製造可能であり、いずれも本発明に使用可能であるが、製造の容易さから、平均繊維径 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $10\sim 50\mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。

【0026】

本発明で一般式 $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ (ここで $1 \leq p \leq 3, 1 \leq q \leq 3, 0 \leq r \leq 10$ の実数及び v 及び w は $v=2, w=1$ もしくは $v=w=1$ もしくは $v=2, w=3$ 、 M は上記 A に同じ)で示されるケイ酸塩系繊維状物としては、例えば $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ワラストナイト)、 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ゾノトライト)、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ムライト)、 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (ケイ酸亜鉛)、 $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (セピオライト)、 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (クリソタイル)等を挙げることができる。

なかでも特に好ましいものとして $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ で示されるワラストナイト及び $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

Aluminum borate whisker represented by $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ is marketed as "Alborex G" (Shikoku Chemicals Corporation product). The average size of fibre is 0.5 to $1\mu\text{m}$, and average length is 10 to $30\mu\text{m}$.

Moreover, by heating above-mentioned $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ at the temperature of $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ in oxidizing or reduction atmosphere, if required, the fiber detached from boric acid component can also be used.

[0025]

Magnesium borate whisker represented by $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ is white needle crystal. For example, it can be easily prepared by reacting at least one kind of magnesium component selected from oxide, hydroxide and anhydride salts of magnesium and at least one kind of boron component selected from oxide, oxyacid, and alkali metal salt of boron at calcination temperature 600 to 1000°C in the presence of solvent selected from halogenated sodium and halogenated potassium.

Aluminum borate whisker represented by $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ having true specific gravity $2.93\sim 2.95$, melting point $1320\sim 1360^\circ\text{C}$, is preferred.

Aluminum borate whisker and magnesium borate whisker of average fiber size $0.05\sim 5\mu\text{m}$, average length 2 to $100\mu\text{m}$ is manufactured. From the ease point of production, the substance having average fiber size $0.1\sim 2\mu\text{m}$, average length 10 to $50\mu\text{m}$ is preferred.

[0026]

The examples of silicate fibrous material represented by $p\text{M}_v\text{O}_w \cdot q\text{SiO}_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ (here, $1 \leq p \leq 3, 1 \leq q \leq 3, 0 \leq r \leq 10$, v and w may be $v=2, w=1$, or $v=w=1$, or be $v=2, w=3$, M is same as above mentioned A) are $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (wollastonite), $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (xonotlite), $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullite), $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (zinc silicate), $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (sepiolite), $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (chrysotile), etc.

Amongst the all, wollastonite represented by $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and xonotlite by $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are preferred.

で示されるワラストナイト及び $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示されるゾノトライト等を例示できる。

ワラストナイトは天然に産出する白色針状結晶であり、形状としては繊維状のものや塊状のものを問わず、そのまま又は粉碎、分級したものを使用することができ、また合成したものであってもよい。

繊維状物は、粉碎方法及び産地によりアスペクト比に差異を生じるが、一般にアスペクト比の大きなβ型のワラストナイトが補強性能の点から望ましい。

目的物の機械的性質及び熱的特性の向上のためには、アスペクト比が6以上の成分を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有しており、且つ繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下の成分を80重量%以上、好ましくは95重量%以上含有している細かくて長いワラストナイトを使用するのがよい。

例えば、アスペクト比が10以上の成分を60重量%以上含有していても、繊維径 $6\mu\text{m}$ 以上の成分を80重量%以上含有しているような太くて長いワラストナイトの場合は、樹脂との混練中に折れやすく、機械的性質及び熱的特性を兼備させることは困難である。

【0027】

現在市販されているワラストナイトにも上記水準を満たすものがあり、このものの平均繊維径は $2.0\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $25\mu\text{m}$ であり、繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下の成分が95重量%以上で且つアスペクト比が6以上の成分が90重量%以上であるため、補強性能や表面平滑性に極めて優れている。

【0028】

一方、ゾノトライトは化学組成 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で示される繊維状珪酸カルシウムであり、既に平均繊維径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $2\sim 5\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $2\sim 15$ のものが合成されている。

本発明者等は、ゾノトライトはワラストナイトと異なり、結晶水を含有するが、誘電特性についてはワラストナイトと同様に低誘電、低誘電正接という特性を有することを見いだした。

また、補強効果についても、できるだけアスペクト比の大きい(6以上が好ましい)ものを使用すると、機械的物性及び耐熱性(熱変形温

xonotlite by $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are preferred.

Wollastonite is white needle crystal produced naturally. The form can be fibrous or aggregated form. It can be used as it is, after grinding, or after sorting, or it can be synthetic.

Grinding method or production region produces the fiber with different aspect ratio.β type wollastonite with high aspect ratio is preferred from the viewpoint of reinforcing performance.

In order to improve mechanical properties and thermal characteristics, component atleast 60% by weight with aspect ratio atleast 6, preferably component atleast 80% by weight. In addition, thin and long wollastonite containing component atleast 80% by weight with fibre size less than $5\mu\text{m}$, preferably atleast 95% by weight, can also be used.

In case of large sized long wollastonite containing component atleast 60% by weight with aspect ratio atleast 10, component atleast 80% by weight with fibre size atleast $6\mu\text{m}$, it is easier to break the resin while kneading, and is very difficult to possess mechanical properties and thermal characteristics at the same time.

[0027]

The commercially available wollastonite satisfies the above mentioned standards. It is a substance having average fibre size $2.0\mu\text{m}$, average fibre length $25\mu\text{m}$, and contains component atleast 90% by weight with aspect ratio atleast 6 and component atleast 95% by weight having fibre size less than $5\mu\text{m}$, and thus excels in reinforcing performance or surface smoothness.

[0028]

On the other hand, xonotlite represented by $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is fibrous calcium silicate. Generally, it is synthesized having average fibre size $0.5\sim 1\mu\text{m}$, average fibre length $2\sim 5\mu\text{m}$, and aspect ratio $2\sim 15$.

According to the inventor, xonotlite contains water of crystallization unlike wollastonite, but it shows same dielectric properties, such as low dielectric constant, low dielectric tangent, as wollastonite.

In addition, regarding reinforcing effect, the aspect ratio should be large (preferably atleast 6), the improvement results in mechanical properties and heat resistance (heat

度)が向上する効果を認めた。

【0029】

本発明で利用できる繊維状物は、マトリックス樹脂との濡れ性、結合性を改良することが有効であり、本発明の目的を阻害しない範囲で予めカップリング剤で処理してもよい。

このカップリング剤としては、例えばエポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン等のシランカップリング剤あるいはチタネート系カップリング剤で表面処理すると機械的特性は一層向上する。

なかでもエポキシシラン、アミノシラン系のカップリング剤は効果が大きく本発明で使用する繊維状物に対し、0.3~5重量%加えて表面処理したものが好適である。

尚、本発明に用いるカップリング剤は低誘電性であることが重要である。

【0030】

次に本発明の樹脂組成物の製造にあたってのそれぞれの成分の配合比について説明する。

本発明に用いられる樹脂のうち(A)成分の主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と(B)成分の熱可塑性樹脂の配合割合は、2~98:98~2(重量比)とするのがよい。

好ましくは 20~80:80~20(重量比)とするのがよい。

(D)成分のスチレン系共重合体から選ばれる1種又は2種以上は、必要に応じて(A)成分と(B)成分の合計 100 重量部に対して 0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~20 重量部を配合するのがよい。

(D)成分のスチレン系共重合体から選ばれる1種又は2種以上は、(B)成分がポリフェニレンエーテルもしくはポリフェニレンサルフィドの場合には 0.1~30 重量部程度配合されているのが好ましく、その際に配合量が少なすぎると相溶性が不十分なため均一なポリマーブレンドが製造できず、耐衝撃性、電気的特性の均一性が損なわれるため好ましくない。

また、配合量が 30 重量部を超えると耐熱性が低下するばかりでなく、機械的強度が低下することがあるため好ましくない。

【0031】

deformation temperature) were observed.

[0029]

The fibrous material used in the invention is very effective in improving the soaking and bonding characteristics. It can also be treated by coupling agent in the range that do not hamper the objective of the invention.

The mechanical properties can be improved after treating with coupling agent, such as silane coupling agent, e.g., epoxy silane, aminosilane, acrylic silane, or titanate coupling agent.

The results are satisfactory when treated with epoxy silane, amino silane coupling agent. It is present in 0.3 to 5% by weight with respect to fibrous material.

Furthermore, coupling agent used for the invention should have low dielectric constant.

[0030]

The blend ratio of each component for the production of resin composition is explained further.

The blend ratio of component (A) syndiotactic styrene polymer and component (B) thermoplastic resin composition is 2 to 98: 98 to 2 (weight ratio).

Preferably 20~80:80~20 (weight ratio).

The component (D) styrene polymer is 0.1 to 30 parts by weight, preferably 0.5 to 20 parts by weight with respect to 100 parts by weight of component (A) and (B).

One kind or atleast two kind of styrene copolymer is blended in the ratio 0.1 to 30 parts by weight, when component (B) is polyphenylene ether or polyphenylene sulfide. If the amount is less, uniform polymer blend cannot be prepared due to incompatibility, and uniformity of impact resistance, thermal properties are also affected.

In addition, when amount exceeds 30 parts by weight, the heat resistance becomes low, and mechanical strength is also affected.

[0031]

上記の樹脂成分を、ブレンドしてなる熱可塑性樹脂(ポリマーブレンド組成物)100重量部に、(C)成分の繊維状物を5~60重量部、好ましくは10~50重量部を緊密に混合して、本発明の樹脂組成物を得る。

(C)成分の配合量が5重量部より少ない場合には、機械物性に劣り、誘電正接の低下効果が得られないため好ましくなく、60重量部を超えると熱可塑性樹脂への溶融混練が困難になったり、混練、分散操作の際に粘度が上昇して成形を著しく困難にするため好ましくない。

【0032】

本発明においては、上記の必須成分に加えて、(1)メッキ性を改良するためにタルクなどの微粒子充填剤を、(2)熱安定性を改良するために酸化防止剤を、(3)耐光性を改良するために、紫外線吸収剤を、(4)難燃性を改良するために、難燃剤及び難燃助剤を、(5)潤滑性を付与するために、滑剤、摺動性改良剤(固体潤滑剤、液体潤滑剤)を、(6)耐衝撃性を改良するために、耐衝撃性付与剤を、(7)着色するために、染料、顔料などの着色剤を、それぞれ配合してもよい。

【0033】

難燃剤としては、使用する熱可塑性樹脂あるいは、熱硬化性樹脂により選択する必要があるが、一般的にデカブロモビフェニルエーテル、ヘキサブロモビフェニル、臭素化ポリスチレン、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等のハロゲン化ポリカーボネートオリゴマー、ハロゲン化エポキシ化合物等のハロゲン系難燃剤、リン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド等のリン系難燃剤を使用することができる。

また、難燃助剤として三酸化アンチモンに代表されるアンチモン系化合物及びホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウムを難燃助剤として併用すると難燃効果が向上する。

【0034】

本発明の樹脂組成物を製造するにあたっては、特に制限はなく、従来公知の方法を広く採用できるが、加熱機能と混合機能を備えた混合ミキサーや、一軸あるいは二軸のスクルー押出機などの製造装置を好ましく使用できる。

The component (C) fibrous substance is present in 5 to 60 parts by weight, preferably 10 to 50 parts by weight in 100 parts by weight of thermoplastic resin.

When amount of component (C) is less than 5 parts by weight, it shows inferior mechanical properties, low effects of dielectric tangent are obtained, hence undesirable. If it exceeds 60 parts by weight, the melting and kneading of thermoplastic resin becomes difficult, and molding becomes extremely difficult as viscosity increases during kneading and dispersion process.

[0032]

In the invention, in addition to essential components, the following are also blended. (1) powder filler, e.g., talc in order to improve coating properties, (2) antioxidant to improve thermal stability, (3) UV absorbent to improve light resistance, (4) fire resistant and fire auxiliary agent to improve fire retardancy, (5) lubricant, lubricity modifier (solid lubricant, liquid lubricant) in order to improve lubricating property, (6) impact resistant agent in order to improve impact resistance, and (7) pigments, dyes for color.

[0033]

As fire retardant, it is necessary to select between thermoplastic or thermosetting resin, generally, oligomer, e.g., decabromodiphenyl ether, hexa bromo biphenyl, brominated polystyrene, tetrabromobisphenol A; halogenated fire retardant, e.g. brominated polycarbonate oligomer, halogenated epoxy compound; phosphorus flame retardant, e.g., ammonium phosphate, tricresyl phosphate, triphenyl phosphine oxide, etc. are used.

In addition, flame retardant auxiliary agent, e.g. antimony trioxide and fire retardants, e.g., zinc borate, barium metaborate, zirconium oxide are used together to improve fire retardancy effects.

[0034]

There is no restriction regarding the preparation of resin composition, the conventional well-known method can be adopted easily. The mixer equipped with thermal function and mixing function, or monoaxial or biaxial screw extruder, etc. can be used as manufacturing apparatus.

きる。

【0035】

中でも、二軸スクリーユ押出機を用い、メインホッパーより樹脂成分を所定の配合で混合して供給し、熔融混練中のものに繊維状成分を投入し、さらに混練する方法が望ましい。

本発明の樹脂組成物は、製造後、直ちに任意の成形品に成形してもよいし、一旦、ペレットとすることもできる。

【0036】

【実施例】

次に本発明の実施例と比較例を挙げ、本発明の有する効果を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0037】

実施例 1~15 及び比較例 1~5

主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(SPS);特開昭 63-191811 号に記載された処方に従って製造した。

尚、SPS 単独の線膨張係数は $6.5 \times 10^{-5} \text{cm/cm/deg C}$ (流れ方向)、 $6.3 \times 10^{-5} \text{cm/cm/deg C}$ (直角方向)である。

アタクチックポリスチレン;出光石油化学(株)社製「出光スチロール US-305」

ポリエーテルイミド(PEI);米国ゼネラルエレクトリック社製「Ultem1000」

ポリフェニレンエーテル(PPE);旭化成社製「P101M」

ポリフェニレンサルファイド;トーブレン社製「トーブレン T-4P」

スチレン系共重合体;MTC-ARCO 社製「ダイラーク D-332」

繊維状物;ホウ酸アルミニウムウィスカー;四国化成工業(株)製「アルボレックス G」

ホウ酸マグネシウムウィスカー;大塚化学(株)製「スワナイト」

を使用して表 1~3 に示す所定の割合で配合した樹脂組成物の物性測定を行った。

【0038】

【表 1】

[0035]

The resin components are mixed in specific amount with the help of biaxial screw extruder and supplied to main hopper, further fibrous material is introduced while melting and kneading, and kneading method is preferred.

After the preparation of resin composition, it can be molded into any molded article, and pellets can also be prepared.

[0036]

[Embodiment(s)]

The results of the invention are explained with the help of embodiments and comparative examples.

[0037]

Embodiment 1~15 and Comparative Example 1~5

Syndiotactic styrene polymer (SPS) was manufactured according to the method mentioned in kokai no. 63-191811.

Furthermore, the linear expansion coefficient of SPS independently is $6.5 \times 10^{-5} \text{cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ (flow direction), and $6.3 \times 10^{-5} \text{cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ (perpendicular direction).

Atactic polystyrene: "Idemitsu Styrol U.S. Patent-305 " Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. product.

Polyether imide (PEI): "Ultem1000 " United States General Electric Co. product.

Polyphenylene ether (PPE): "P101M " Asahi Chemical Co. Ltd. product.

Polyphenylene sulfide: "Torprene T-4P " Torprene product.

Styrene copolymer: "Dielark D-332 " MT C-ARCO product.

Fiber: Aluminum borate whisker, Shikoku Chemicals Corporation product "Alborex G "

Magnesium borate whisker: Otsuka Kagaku product "Sowanite "

The physical properties were measured after blending resin composition in the ratio shown in table 1 to 3.

[0038]

[Table 1]

	Unit	Embodiment 1	Embodiment 2	Embodiment 3	Embodiment 4	Embodiment 5	Comparative example 1	Comparative example 2
SPS	Wt%	15	30	35	45	30	70	-
PPE	Wt%	45	30	35	15	35	70	35
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-	-
Aluminium borate whisker	Wt%	30	30	30	30	-	30	30
Magnesium borate whisker	Wt%	-	-	-	-	30	-	-
Dielectric constant ϵ (1 MHz, 25°C)	-	3.77	3.48	3.40	3.22	3.25	2.9	3.85
Dielectric tangent $\tan\delta$ (1 MHz, 25°C)	-	0.0029	0.0026	0.0020	0.0025	0.0015	0.0023	0.003
Tensile strength	Kgf/cm ₂	1280	1150	1110	1020	980	900	1330
Flexural strength	Kgf/cm ₂	1910	1680	1620	1450	1340	1200	2080
Flexural modulus	Kgf/cm ₂	130900	136800	132500	142000	78000	147100	126000
Izode impact strength	Kgf/cm ₂	2.4	2.0	1.8	1.6	3.9	1.2	2.7
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	198	195	198	190	192	183	208
ϵ (3 GHz, 25°C)		3.7	3.4	3.3	3.2	3.2	2.98	3.77
$\tan\delta$ (3 GHz, 25°C)		0.0020	0.0015	0.0010	0.0012	0.0008	0.00081	0.0039
Linear expansion coefficient (x 10 ⁻⁵ cm/cm/°C)		3.2	3.5	3.6	3.8	3.6	-	-

【0039】

[0039]

【表 2】

[Table 2]

	Unit	Embodime nt 6	Embodime nt 7	Embodime nt 8	Embodime nt 9	Embodime nt 10	Comparati ve	Comparative example 4
--	------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-----------------	--------------------------

							example 3	
SPS	Wt%	15	30	35	45	35	-	(APS)35
PPE	Wt%	45	30	35	15	30	-	70
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-	-
Aluminium borate whisker	Wt%	30	30	30	30	-	30	30
Magnesium borate whisker	Wt%	-	-	-	-	30	-	-
Dielectric constant ϵ (1 MHz, 25°C)	-	3.12	3.08	3.05	3.02	2.94	3.16	3.08
Dielectric tangent $\tan\delta$ (1 MHz, 25°C)	-	0.0027	0.0025	0.0024	0.0024	0.0014	0.0028	0.0025
Tensile strength	Kgf/cm ₂	520	660	600	790	410	390	510
Flexural strength	Kgf/cm ₂	850	990	920	1110	780	720	780
Flexural modulus	Kgf/cm ₂	45000	72000	69200	101400	28100	18500	60800
Izode impact strength	Kgf/cm ₂	2.3	1.9	1.8	1.5	3.7	2.6	1.6
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	173	180	182	184	178	162	105
ϵ (3 GHz, 25°C)		3.0	2.9	2.9	2.9	2.8	3.1	3.0
$\tan\delta$ (3 GHz, 25°C)		0.0010	0.0011	0.0009	0.0006	0.0008	0.0018	0.0011
Linear expansion coefficient ($\times 10^{-5}$ cm/cm/°C)		4.0	3.9	3.7	3.7	3.8	-	3.9

【0040】

[0040]

【表 3】

[Table 3]

	Unit	Embodiment 11	Embodiment 12	Embodiment 13	Embodiment 14	Embodiment 15	Comparative example 5
SPS	Wt%	15	30	35	45	30	-
PPE	Wt%	45	30	35	15	30	70
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-
Aluminium borate whisker	Wt%	30	30	30	30	-	30
Magnesium borate	Wt%	-	-	-	-	30	-

whisker							
Dielectric constant ϵ (1 MHz, 25°C)	-	3.58	3.32	3.35	3.1	3.27	3.85
Dielectric tangent $\tan\delta$ (1 MHz, 25°C)	-	0.0012	0.0016	0.0013	0.002	0.0009	0.0009
Tensile strength	Kgf/cm ²	1160	1090	1050	1040	630	1220
Flexural strength	Kgf/cm ²	1840	1680	1500	1410	1260	2050
Flexural modulus	Kgf/cm ²	126900	134200	132000	141100	5220	119400
Izode impact strength	Kgf/cm ²	2.0	1.7	1.6	1.5	3.2	2.4
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	225	217	220	203	215	238
ϵ (3 GHz, 25°C)		3.5	3.2	3.2	3.0	3.2	3.7
$\tan\delta$ (3 GHz, 25°C)		0.0008	0.0009	0.0007	0.0003	0.0005	0.0012
Linear expansion coefficient (x 10 ⁻⁵ cm/cm/°C)		2.9	3.3	3.4	3.6	3.5	-

【0041】

実施例 16~30 及び比較例 6~9

繊維状物をワラストナイト;CaO・SiO₂;Partek Minerals 社製「WICROLL-10」及びゾノトライト;6CaO・6SiO₂・H₂O に変えた以外は実施例 1~15 と同様に実施し、測定結果を表 4~6 に示す。

【0042】

【表 4】

[0041]

Embodiment 16~30 and Comparative Example 6~9

Fiber wollastonite: It was operated in same way as embodiment 1 to 15, except using CaO・SiO₂; Partek Minerals Co. Ltd. "WICROLL-10" and xonotlite: 6CaO・6SiO₂・H₂O. The results are shown in table 4 to 6.

[0042]

[Table 4]

	Unit	Embodiment 16	Embodiment 17	Embodiment 18	Embodiment 19	Embodiment 20	Comparative example 6	Comparative example 7
SPS	Wt%	15	30	35	45	30	70	-
PEI	Wt%	45	30	35	15	30	-	70
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-	-
Wollastonite	Wt%	30	30	30	30	-	30	30
Xonotlite	Wt%	-	-	-	-	30	-	-

Dielectric constant ϵ (1 MHz, 25°C)	-	3.3	3.09	3.04	2.91	3.21	2.82	3.45
Dielectric tangent $\tan\delta$ (1 MHz, 25°C)	-	0.0040	0.0037	0.0033	0.0030	0.0041	0.0022	0.0053
Tensile strength	Kgf/cm ₂	930	750	690	590	720	430	1120
Flexural strength	Kgf/cm ₂	1550	1340	1220	1100	1290	900	1760
Flexural modulus	Kgf/cm ₂	46200	40900	38400	39000	39800	34500	79400
Izode impact strength	Kgf/cm ₂	1.7	1.9	1.8	2.0	1.8	2.1	2.9
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	196	192	195	188	190	180	205
ϵ (3 GHz, 25°C)		3.3	3.1	3.0	2.9	3.2	2.8	3.4
$\tan\delta$ (3 GHz, 25°C)		0.0036	0.0020	0.0014	0.0011	0.0022	0.00066	0.0048
Linear expansion coefficient (x 10 ⁻⁵ cm/cm/°C)		3.4	3.5	3.7	4.2	3.7	-	-

【0043】

[0043]

【表 5】

[Table 5]

	Unit	Embodiment 21	Embodiment 22	Embodiment 23	Embodiment 24	Embodiment 25	Comparative example 8
SPS	Wt%	15	30	35	45	30	-
PPE	Wt%	45	30	35	15	30	70
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-
Wollastonite	Wt%	30	30	30	30	-	30
Xonotlite	Wt%	-	-	-	-	30	-
Dielectric constant ϵ (1 MHz, 25°C)	-	2.85	2.89	2.86	2.92	3.0	2.8
Dielectric tangent $\tan\delta$ (1 MHz, 25°C)	-	0.0028	0.0027	0.0026	0.0025	0.0031	0.0029
Tensile strength	Kgf/cm ₂	600	690	640	810	650	580
Flexural strength	Kgf/cm ₂	940	1050	990	1120	990	890
Flexural modulus	Kgf/cm	49800	82100	79900	110700	75600	18900

	²						
Izode impact strength	Kgf/cm ₂	3.7	2.8	2.6	2.0	2.7	4.6
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	171	177	179	181	175	160
ε (3 GHz, 25°C)		2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	2.8
tanδ (3 GHz, 25°C)		0.0012	0.0013	0.0011	0.0008	0.0014	0.0015
Linear expansion coefficient (x 10 ⁻⁵ cm/cm/°C)		4.2	4.1	3.9	3.8	3.9	-

【0044】

[0044]

【表 6】

[Table 6]

	Unit	Embodiment 26	Embodiment 27	Embodiment 28	Embodiment 29	Embodiment 30	Comparative example 9
SPS	Wt%	15	30	35	45	30	-
PPS	Wt%	45	30	35	15	30	70
Styrene copolymer	Wt%	10	10	-	10	10	-
Wollastonite	Wt%	30	30	30	30	-	30
Xonotlite	Wt%	-	-	-	-	30	-
Dielectric constant ε (1 MHz, 25°C)	-	3.51	3.28	3.30	2.96	3.4	3.69
Dielectric tangent tanδ (1 MHz, 25°C)	-	0.0013	0.0017	0.0015	0.002	0.0021	0.001
Tensile strength	Kgf/cm ₂	620	530	490	490	500	700
Flexural strength	Kgf/cm ₂	1510	1260	1180	1120	1110	1690
Flexural modulus	Kgf/cm ₂	51200	43500	41100	38800	40900	58200
Izode impact strength	Kgf/cm ₂	1.4	1.7	1.6	1.9	1.6	1.2
Heat deformation temperature (18.5kgf/cm ²)	°C	222	214	218	201	212	235
ε (3 GHz, 25°C)		3.4	3.2	3.2	2.9	3.3	3.6
tanδ (3 GHz, 25°C)		0.0012	0.0014	0.0011	0.0008	0.0009	0.0017
Linear expansion		3.2	3.5	3.7	2.8	3.7	-

coefficient (x 10 ⁻⁵ cm/cm ⁰ C)							
----------------------------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--

【0045】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の樹脂組成物は、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系共重合体との相溶性を改良することにより、熱可塑性樹脂の耐熱性、誘電特性に優れる点と、ポリフェニレンエーテルもしくはポリエーテルイミドの機械的強度、耐熱性に優れる点とを兼備し、しかも一般式 $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ で示される繊維状物又は、一般式 $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ で示される繊維状物を配合することにより、機械的強度、熱変形温度(ハンダ耐熱性)をさらに高めることはもちろんのこと、誘電率を低く維持したまま、誘電正接を大幅に小さくでき、また熱伝導率が大きくなり、放熱性が改良された回路基板として極めて望ましい低誘電性樹脂組成物を提供することができる。

[0045]

[Effects of the Invention]

As mentioned above, the resin composition possesses outstanding heat resistance, dielectric properties, and outstanding mechanical strength, heat resistance of polyphenylene ether or polyether imide by improving the compatibility of syndiotactic styrene polymer. In addition, the mechanical strength, heat deformation temperature (solder heat resistance) is increased after blending with fibrous material represented by the formula $aA_xO_y \cdot bB_2O_3$ or $pM_vO_w \cdot qSiO_2 \cdot rH_2O$ maintaining the low dielectric constant, and reducing the dielectric tangent considerably. Moreover, when coefficient of thermal conductivity is large, low dielectric resin composition is offered as circuit board with improved radiation property.